

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/011507

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04. 8. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 8 月 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 8 6 2 7 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 8 6 2 7 1]

出 願 人
Applicant(s): 日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社

REC'D 24 SEP 2004

WIPO

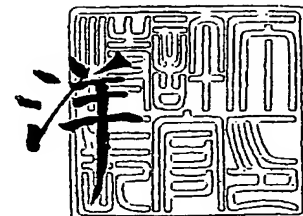
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 1 0 5 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 2003-108
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 61/08
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 小出村 順司
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 遠嶋 一則
【特許出願人】
 【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
 【代表者】 古河 直純
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033684
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

環状オレフィン系モノマー (A)、充填材 (B)、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基を有し、かつ、酸価が $0.1 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ である重合体 (C)、及び、メタセシス重合触媒 (D) を含有する重合性組成物。

【請求項 2】

さらに、連鎖移動剤を含有してなる請求項 1 記載の重合性組成物。

【請求項 3】

さらに、架橋剤を含有してなる請求項 1 又は 2 記載の重合性組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の重合性組成物を少なくとも塊状重合して得られる成形体。

【請求項 5】

重合性組成物を支持体上に塗布し、次いで塊状重合してなる請求項 4 記載の成形体。

【請求項 6】

重合性組成物を成型型の空間部に注入し、次いで塊状重合してなる請求項 4 記載の成形体。

【請求項 7】

重合性組成物を繊維状強化材に含浸させ、次いで塊状重合してなる請求項 4 記載の成形体。

【請求項 8】

架橋剤を含有する請求項 1 記載の重合性組成物を塊状重合し、更に架橋させてなる架橋樹脂成形体。

【請求項 9】

連鎖移動剤及び架橋剤を含有する請求項 1 記載の重合性組成物を塊状重合して得られる成形体を、前記塊状重合でのピーク温度より高い温度に加熱、熔融し、架橋させてなる架橋樹脂成形体。

【請求項 10】

連鎖移動剤及び架橋剤を含有する請求項 1 記載の重合性組成物を塊状重合して得られる成形体を、他の基体材料に重ね合わせ、次いで加熱、熔融してなる架橋樹脂複合材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】重合性組成物及びそれを用いてなる成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性組成物及びそれを塊状重合してなる成形体に関し、さらに詳しくは、充填材を多量に添加しても低粘度で流動性に優れた重合性組成物、並びにこれを用いて得られる誘電特性、耐熱性及び密着性に優れ、線膨張率が低くて泡かみのない熱可塑性樹脂成形体、繊維強化成形体、及び、架橋樹脂複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

環状オレフィン系モノマーをメタセシス重合触媒の存在下で塊状重合して得られる重合体が、低誘電率、低誘電正接、かつ低吸水性であって機械的強度や耐熱性に優れることが知られている。そのため、これらの特徴を有する環状オレフィン系塊状重合体は、構造成材料、光学部品、自動車部品、包装資材等の多岐にわたる分野で使われるようになり、特に、電気・電子部品の材料として極めて好適に利用されるようになった。

近年、回路基板に磁性部品、コンデンサー、半導体等の多種の素子を内蔵させた、多層からなる高密度の基板の開発が求められるようになった。それにはコンデンサーを内蔵することができる高誘電率層を有する多層構造が用いられる。また、回路基板のさらなる高速化のため、高周波が使用されるので誘電正接に比例する伝送損失の低減が要求されている。また、各種の部品が表面実装又は内蔵された回路基板では、半導体部品や配線等の金属と有機材料の線膨張係数が大きく異なる為、環境変化によって部品の破損や配線の断線が起こる。そのため、従来の低誘電正接、高耐熱性、低吸水性等の要求性能に加えて、高誘電率や低線膨張率等の特性を備えた素材が要求されるようになってきた。

高誘電率化、低線膨張率化、高剛性化などを図るためにこれまでに提案された代表的な方法として、環状オレフィン系モノマーに充填材や繊維状強化材を配合することが挙げられる。特許文献1、特許文献2及び特許文献3には、それぞれ特定のシランカップリング剤を用いると充填材を配合した際の粘度低下が可能で、得られる塊状重合体の剛性が向上することが開示されている。しかしながら、高誘電率化や低線膨張率化の要求に対応するために充填材を多量に配合すると、重合性組成物の粘度が増大して注型等の操作性が悪くなり、また、成形時に生じた泡が成形体に含まれる（いわゆる「泡かみ」を生じる）ため、成形体の機械的強度が低下したり不均一化したりする。

特許文献4には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、界面活性剤などのモノマー可溶の分散処理剤を用いると、環状オレフィン系モノマーに充填材を多量に配合しても低粘度化できることが記されている。しかしながら、これらの充填剤を添加することは誘電正接を増大させる問題を有する。

【0003】

【特許文献1】特許2755642号公報

【特許文献2】特許2859300号公報

【特許文献3】特開平9-183833号公報

【特許文献4】特開2002-179889号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、上記従来技術の問題に鑑み、誘電正接が高く、線膨張率が低く、しかも泡かみのない成形体を与えることのできる、環状オレフィン系モノマーに充填材を配合した、低粘度で流動性に優れた重合性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、環状オレフィン系モノマーに、メタセシス重合触媒及び多量の充填材を混合するとともに、カルボキシル基又は

ジカルボン酸無水物基を有する特定の重合体を配合することにより上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

かくして本発明によれば下記 1～7 が提供される。

1. 環状オレフィン系モノマー (A)、充填材 (B)、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基を有し、かつ、酸価が $0.1 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ である重合体 (C)、及び、メタセシス重合触媒 (D) を含有する重合性組成物。

2. さらに、連鎖移動剤を含有してなる前記 1 記載の重合性組成物。

3. さらに、架橋剤を含有してなる前記 1 又は 2 記載の重合性組成物。

4. 前記 1～3 のいずれかに記載の重合性組成物を少なくとも塊状重合して得られる成形体。

5. 重合性組成物を支持体上に塗布し、次いで塊状重合してなる前記 4 記載の成形体。

6. 重合性組成物を成型型の空間部に注入し、次いで塊状重合してなる前記 4 記載の成形体。

7. 重合性組成物を繊維状強化材に含浸させ、次いで塊状重合してなる前記 4 記載の成形体 (以下、繊維強化成形体という場合がある)。

8. 架橋剤を含有する前記 1 記載の重合性組成物を塊状重合し、更に架橋させてなる架橋樹脂成形体。

9. 連鎖移動剤及び架橋剤を含有する前記 1 記載の重合性組成物塊状重合して得られる成形体を、前記塊状重合でのピーク温度より高い温度に加熱、熔融し、架橋させてなる架橋樹脂成形体。

10. 連鎖移動剤及び架橋剤を含有する前記 1 記載の塊状重合して得られる成形体を、他の基体材料に重ね合わせ、次いで加熱、熔融してなる架橋樹脂複合材料。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の重合性組成物は、環状オレフィン系モノマー (A)、充填材 (B)、カルボキシル基又はジカルボン酸無水物基を有する、酸価が特定範囲にある重合体 (C)、及び、メタセシス重合触媒 (D) を含有してなるものである。

【0007】

本発明で用いる環状オレフィン系モノマー (A) は、環内にオレフィン性二重結合を有する環状炭化水素化合物で、具体的にはノルボルネン系環状オレフィンモノマーとモノ環状オレフィン系モノマーを挙げることができる。

ノルボルネン系環状オレフィンモノマーとしては、ノルボルネン類、ジシクロペンタジエン類、テトラシクロドデセン類、五環体以上の環状オレフィン類などが挙げられる。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基などの炭化水素基や、カルボキシル基などの極性基を有していてもよい。また、ノルボルネン環の二重結合以外に、さらに二重結合を有していてもよい。

【0008】

ノルボルネン類の具体例としては、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (以下、2-ノルボルネンと記す。)、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、テトラシクロ [9. 2. 1. 0². 1⁰. 0³. 8] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン (1, 4-メタノ-1; 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう)、アクリル酸 5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸 5-ノルボルネン-2-イル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、7-オキサー-2-ノルボルネン、5-エチリデン-7-オキサー-2-ノルボルネンなどが挙げられる。

【0009】

ジシクロペンタジエン類の具体例としては、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン (トリシクロ [5. 2. 1. 0². 6] デカ-8-エン) などが挙げられる。

【0010】

テトラシクロドデセン類の具体例としては、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 4-エン (以下、4-テトラシクロドデセンと記す。)、9-エチリデンテトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 4-エン、9-ビニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 4-エン、9-フェニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 4-エン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 9-エン-4, 5-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

【0011】

五環体以上の環状オレフィン類の具体例としては、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1³. 6. 0². 7. 0⁹. 1³] ペンタデカー 4, 10-ジエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1⁴. 7. 0². 1⁰. 0³. 8] ペンタデカー 5, 12-ジエンなどが挙げられる。

【0012】

これらのノルボルネン系モノマーは 1 種単独で用いることができるが、2 種以上を併用することもできる。2 種以上のモノマーを併用し、そのブレンド比を変化させることで、得られる成形体のガラス転移温度や溶融温度を調節することが可能である。

【0013】

モノ環状オレフィン系モノマーは、1 つの脂肪族環を有する化合物であり、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、1, 5-シクロオクタジエン、及び、官能基を有するそれらの誘導体などを挙げることができる。

環状オレフィン系モノマー (A) として、モノ環状オレフィン系モノマーを使用する場合は、モノ環状オレフィン系モノマーの割合はモノマー全量に対して、好ましくは 40 重量%以下、より好ましくは 20 重量%以下であり、その他をノルボルネン系モノマーとすることが好ましい。モノ環状オレフィン系モノマーの割合が多いと、成形体の硬度が小さくなる傾向にある。

【0014】

本発明の重合性組成物は充填材 (B) を含有することにより、重合性組成物を塊状重合して得られる後述の成形体や複合材料などに対して、線膨張率の低下、弾性率等の機械的強度の向上、誘電率の引き上げ、誘電正接の低減、硬化収縮率の低減などを図ることができる。

充填材 (B) は粒子状であるのが好ましい。具体的には、走査型電子顕微鏡にて観察される粒子 1000 個の長径を計測して得られる値の平均から算出される粒子の平均粒径が好ましくは 0.001~100 μm 、より好ましくは 0.01~50 μm 、特に好ましくは 0.1~20 μm のものが好ましい。

【0015】

充填材 (B) には、無機系と有機系があるが、上述の目的を達成するためには無機系が好ましい。無機系充填材としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄、水酸化第一銅、水酸化第二銅、水酸化第一スズ、水酸化第二スズなどの水酸化物；酸化ケイ素 (シリカ)、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化スズ、コージェライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、酸化アンチモンなどの酸化物；塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化第一銅、塩化第二銅、塩化第一スズ、塩化第二スズ、クロロシラン、塩化アンモニウム、三塩化アンチモンなどの塩化物；硫酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウムなどの硫酸塩；硝酸ナトリウム、硝酸カルシウムなどの硝酸塩；リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸ナトリウムなどのリン酸塩；モンモリロナイト、マイカ、カリオン、フライアッシュ、含水ケイ酸マグネシウム (タルク)、雲母などのケイ酸塩；アンチ

モン酸ナトリウムなどのアンチモン酸塩；チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムなどのチタン酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムなどの炭酸塩；亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウムなどの亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸アンモニウムなどの次亜リン酸塩、亜リン酸ナトリウムなどの亜リン酸塩；次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜臭素酸ナトリウムなどの次亜ハロゲン酸塩；チオ亜硫酸ナトリウムなどのチオ亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩；塩素酸ナトリウム、塩素酸カルシウム、臭素酸ナトリウムなどのハロゲン酸塩；亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カルシウム、亜臭素酸ナトリウムなどの亜ハロゲン酸塩；過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カルシウム、過臭素酸ナトリウム等の過ハロゲン酸塩；炭化ケイ素、炭化硼素などの炭化物；窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素などの窒化物；ガラス粉末；カーボンブラック；などが例示される。

また、アルミニウム、ニッケル、マグネシウム、銅、亜鉛、鉄などの金属粒子；Mn-Mg-Zn系、Ni-Zn系、Mn-Zn系等のフェライト；カルボニル鉄、鉄-珪素系合金、鉄-アルミニウム-珪素系合金、鉄-ニッケル系合金等の強磁性金属粉；などを使用することもできる。

【0016】

上述した充填剤の中でも、水酸化物、酸化物、チタン酸塩及び炭酸塩が好ましく、水酸化物では水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウム、酸化物では酸化ケイ素（シリカ）、チタン酸塩ではチタン酸バリウム及びチタン酸カルシウム、炭酸塩では炭酸カルシウムがより好ましい。

これらの充填材は、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等で表面処理したものをを用いることもできる。

【0017】

充填材（B）の配合量は、環状オレフィンモノマー（A）100重量部に対して、通常1～2，000重量部、好ましくは100～1，500重量部、より好ましくは200～1，000重量部、特に好ましくは300～700重量部である。充填材（B）の配合量が少なすぎると、高誘電率化や低線膨張率化が十分に成されないおそれがあり、逆に、多すぎると機械的強度の低下を引き起こす可能性がある。

【0018】

本発明に用いるカルボキシル基又はジカルボン酸無水物基を有し、酸価が0.1～100mg KOH/gの重合体（C）は、その構造に格別な制限はないが、環状オレフィン系モノマー（A）との相溶性の観点から、環構造（特に脂環構造）を有するのが好ましい。環構造を構成する炭素原子数に制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個である。重合体中の環構造を有する単量体単位の割合は、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。この割合が過度に少ないと、成形体は誘電正接や吸水性が大きくなり耐熱性に劣るおそれがある。

重合体（C）は、カルボキシル基又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの単独重合体又は該モノマーとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体；カルボキシル基又はジカルボン酸無水物基を有しないベースポリマーを、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸のようなカルボキシル基又はジカルボン酸無水物基を含有する化合物で、常法に従ってグラフト変性するなどの、後変性をした重合体；とがある。これらの中で、重合体（C）は、重合性組成物の粘度や得られる成形体の耐熱性や誘電特性のような物性の良好さから後変性をした重合体であるのが好ましい。

ベースポリマーの重合方法としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、メタセシス重合、熱重合等が挙げられる。

ベースポリマー形成に用いられるモノマーとしては、ブタジエン、1，3-ペンタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類；シクロペンテン、シクロヘキセンなどの環状オレフィン系モノマーとして例示したものと同様のモノ環状オレフィンモノマーや2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-メチル-2-ノルボルネン、4-テトラシクロドデセ

ン、9-プロペニル-4-テトラシクロドデセンなどのノルボルネン系環状オレフィンモノマーのような環状オレフィンモノマー類；(メタ)アクリル酸ノルボルネン；(メタ)アクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルアルコールなどのビニル基含有化合物；などが挙げられる。環状オレフィン系モノマーへの相溶性や得られる成形体の誘電正接の低減や吸水性の低減の観点から、環状オレフィンモノマー、特にノルボルネン系環状オレフィンモノマーを用いるのが好ましく、全モノマー中の環状オレフィンモノマーの割合は、5重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは15重量%以上、最も好ましくは20重量%以上の割合で使用するのが良い。また、1,3-ペンタジエンやシクロペンテン等の炭素数が5(C5)のモノマーを環状オレフィンモノマーと組み合わせて用いてカチオン重合するのがより好ましい。この場合、カチオン重合中に環構造が形成されることがある。

【0019】

重合体(C)のカルボキシル基又はジカルボン酸無水物基の含有量は、0.5Nの水酸化カリウムを用いて常温で測定された酸価(mg KOH/g)を基準として、通常0.1~100mg KOH/g、好ましくは1~75mg KOH/g、より好ましくは5~50mg KOH/g、特に好ましくは10~30mg KOH/gである。重合体(C)が上記範囲のカルボキシル基又はジカルボン酸無水物基の含有量を有するときに、重合性組成物の粘度、成形体の誘電率、誘電正接、吸水性、耐熱性、機械的強度、密着性等の特性が高度にバランスされて好適である。

重合体(C)の数平均分子量は、通常200~50,000、好ましくは200~10,000、より好ましくは300~5,000、特に好ましくは500~2,000である。重合体(C)の分子量が過度に小さいと、成形体の機械的強度や耐熱性が不十分になるおそれがある。また、該分子量が過度に大きいと重合性組成物の粘度が高くなる可能性がある。

【0020】

重合体(C)を含有することにより、本発明の重合性組成物は環状オレフィン系モノマー中に充填材を多量に分散させても充填材の凝集や沈降が防止され、得られる成形体は高誘電率、低誘電正接、低線膨張率及び高耐熱性で、機械的強度及び密着性に優れたものとなる。

重合体(C)の具体例としては、1,3-ペンタジエン、イソプレン、シクロペンテン等のC5留分をカチオン重合して得られる樹脂及びその無水マレイン酸変性物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ノルボルネン-無水マレイン酸共重合体、カルボン酸を有するノルボルネン類の開環重合体、付加重合体及びそれらの水素添加物等が挙げられる。これらの中でも、1,3-ペンタジエン、イソプレン、シクロペンテン等のC5留分をカチオン重合して得られる樹脂及びその無水マレイン酸変性物が好ましい。

重合体(C)の添加量は、充填剤(B)100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。

【0021】

また、重合体(C)とチタネート系カップリング剤やアルミネート系カップリング剤とを併用すると、重合性組成物がさらに低粘度化するので好ましい。該カップリング剤の添加量は、充填剤(B)100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。

【0022】

本発明の重合性組成物が含有するメタセシス重合触媒(D)は、環状オレフィン系モノマーをメタセシス開環重合するものであれば特に限定されない。かかるメタセシス重合触媒(D)としては、遷移金属原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び/又は化合物が結合してなる錯体が挙げられる。遷移金属原子としては、5族、6族及び8族(長周期型周期表、以下同じ)の原子が挙げられる。それぞれの族における原子は特に限定されないが、例えば、5族の原子としてはタンタルが、6族の原子としてはモリブデンやタングステンが、8族の原子としてはルテニウムやオスミウムが例示される。

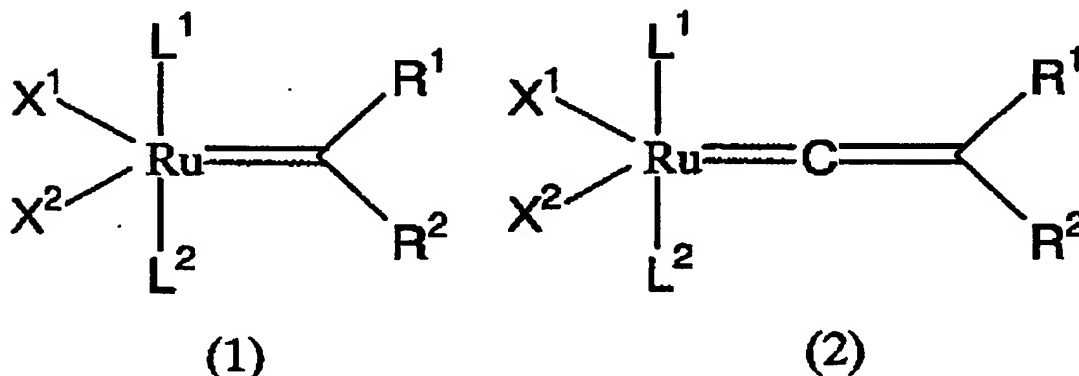
【0023】

これらの中でも、8族のルテニウムやオスミウムの錯体が好ましく、ルテニウムカルベン錯体が特に好ましい。ルテニウムカルベン錯体は、塊状重合時の触媒活性が優れるため重合性組成物の重合生産性に優れ、また、得られる成形体の臭気（未反応の環状オレフィンに由来する）が少ない。ルテニウムカルベン錯体は、酸素や空気中の水分に対して比較的安定で失活しにくい。

ルテニウムカルベン錯体は、下記の式（1）又は式（2）で表されるものが好ましい。

【0024】

【化1】



【0025】

式（1）及び（2）において、 R^1 と R^2 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでもよい、炭素数1～20の炭化水素基を表す。 X^1 と X^2 は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。

L^1 と L^2 はそれぞれ独立して、ヘテロ原子含有カルベン化合物又は中性電子供与性化合物を表し、いずれか一方は少なくともヘテロ原子含有カルベン化合物である。中でも、重合反応速度の温度依存性が大きく、低温での保存安定性と高温での重合反応性に優れた成形体を与えるので、ヘテロ原子含有カルベン化合物が好ましい。

また、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 L^1 及び L^2 は、任意の組み合わせで互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。

【0026】

ヘテロ原子とは、長周期型周期律表第15族及び第16族の原子を意味し、具体的には、窒素、酸素、リン、硫黄、砒素、セレン原子などを挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、窒素、酸素、リン、硫黄原子などが好ましく、窒素原子が特に好ましい。

【0027】

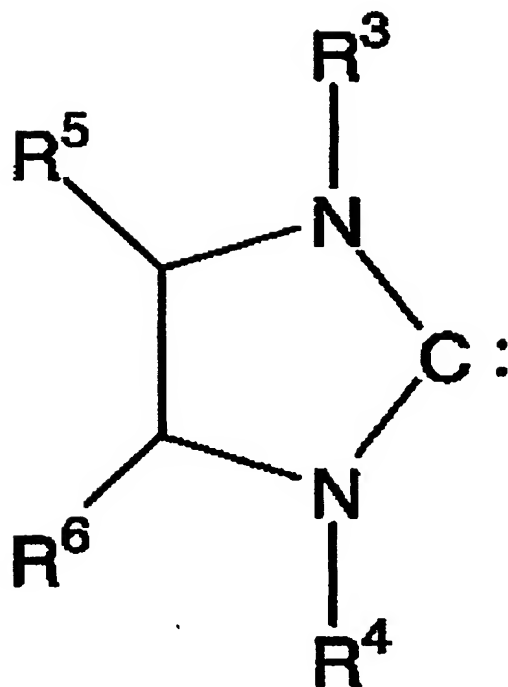
ヘテロ原子含有カルベン化合物は、カルベン炭素の両側にヘテロ原子が結合していることが好ましく、さらにカルベン炭素原子とその両側のヘテロ原子とを含むヘテロ環が構成されているものがより好ましい。また、カルベン炭素に隣接するヘテロ原子は2、4、6-トリメチルフェニル基などの嵩高い置換基を有していることが好ましい。

【0028】

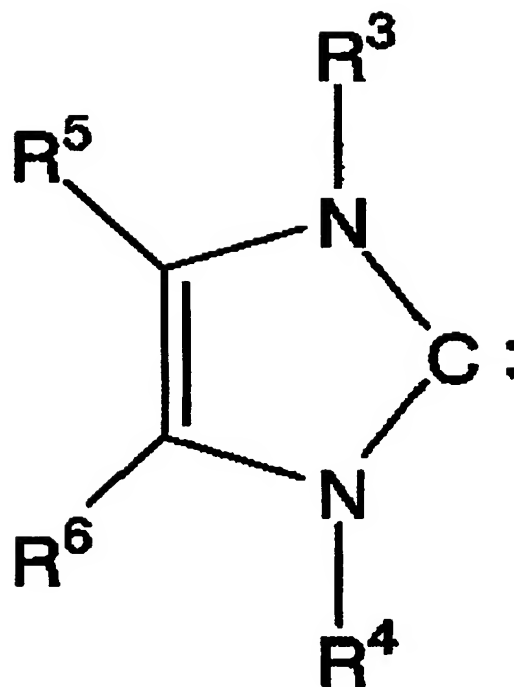
ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の式（3）又は式（4）で示される化合物が挙げられる。

【0029】

【化2】



(3)



(4)

【0030】

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。また、 $R^3 \sim R^6$ は任意の組み合わせで互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0031】

前記式(3)及び(4)で表される化合物の具体例としては、1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジメシチル-2,3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデンなどが挙げられる。

また、前記式(3)及び式(4)で示される化合物のほかに、1,3,4-トリフェニル-2,3,4,5-テトラヒドロ-1H-1,2,4-トリアゾール-5-イリデン、1,3,4-トリフェニル-4,5-ジヒドロ-1H-1,2,4-トリアゾール-5-イリデンなどのヘテロ原子含有カルベン化合物も用い得る。

【0032】

前記式(1)及び式(2)において、アニオン(陰イオン)性配位子 X^1 、 X^2 は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基などを挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

【0033】

また、前記式(1)及び(2)の L^1 、 L^2 に関する中性の電子供与性化合物としては、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子、すなわちルイス塩基であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニル類、アミン類、ピリジン類、

エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類などが挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類、エーテル類及びピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

【0034】

前記式(1)で表される錯体化合物としては、例えば、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチル-オクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン[1, 3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)(1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジイソプロピルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン)(エトキシメチレン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)ピリジンルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が結合したルテニウム錯体化合物；

【0035】

ベンジリデンビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン)ルテニウムジクロリドなどの2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合したルテニウム錯体化合物；などが挙げられる。

【0036】

前記式(2)で表される錯体化合物としては、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(フェニルビニリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(t-ブチルビニリデン)(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0037】

これらのルテニウム錯体化合物は、例えば、Organic Letters, 第1巻, 953頁, 1999年、Tetrahedron Letters, 第40巻, 2247頁, 1999年などに記載された方法によって製造することができる。

【0038】

ルテニウム触媒の使用量は、(触媒中のルテニウム原子：環状オレフィン系モノマー)のモル比で、通常1：2, 000～1：2, 000, 000、好ましくは1：5, 000～1：1, 000, 000、より好ましくは1：10, 000～1：500, 000の範囲である。

【0039】

ルテニウム触媒は必要に応じて、少量の不活性溶媒に溶解して使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素；などが挙げられる。これらの中では、触媒の溶解性に優れ工業的に汎

用な、芳香族炭化水素や鎖状脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素の使用が好ましい。また、ルテニウム触媒としての活性を低下させないものであれば、液状の老化防止剤、可塑剤やエラストマーを溶剤として用いてもよい。

【0040】

メタセシス重合触媒 (D) の重合活性を制御したり、重合反応率を向上させたりする目的で、活性剤 (共触媒) や遅延剤を配合することもできる。活性剤としては、アルミニウム、スカンジウム、スズ、チタン、ジルコニウムの (部分) アルキル化物、(部分) ハロゲン化物、(部分) アルコキシ化物及び (部分) アリールオキシ化物などを例示することができる (ここで、「部分」は、同時に複数の化合物となってもよいことを意味する。)。

【0041】

活性剤の具体例としては、トリアルコキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、ジアルコキシアルキルアルミニウム、アルコキシジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアルミニウムクロリド、アルコキシアルキルアルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムクロリド、トリアルコキシスカンジウム、テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシスズ、テトラアルコキシジルコニウムなどが挙げられる。

【0042】

また、遅延剤としては、例えば、1, 5-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、(シス, シス)-2, 6-オクタジエン、(シス, トランス)-2, 6-オクタジエン、(トランス, トランス)-2, 6-オクタジエンなどの鎖状ジエン化合物; (トランス)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(シス)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(トランス)-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(シス)-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエンなどの鎖状トリエン化合物; トリフェニルホスフィン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィンなどのホスフィン類; アニリンなどのルイス塩基; などが挙げられる。

【0043】

さらに、遅延剤であると同時に環状オレフィン系モノマー (A) でもある、ジエン構造やトリエン構造を有する環状オレフィンを環状オレフィン系モノマー (A) の一部として用いることもできる。例えば、1, 5-シクロオクタジエン、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、1, 3, 5-シクロヘプタトリエン、(シス, トランス, トランス)-1, 5, 9-シクロドデカトリエン、4-ビニルシクロヘキセン、ジペンテンなどの単環式化合物; 5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの多環式化合物; などが挙げられる。

【0044】

活性剤や遅延剤の使用量は、使用する化合物や目的に応じて任意に設定されるが、(ルテニウム触媒中の金属原子: 活性剤又は遅延剤) のモル比で、通常 1: 0.05~1: 100、好ましくは 1: 0.2~1: 20、より好ましくは 1: 0.5~1: 10 の範囲である。

活性剤及び遅延剤は、いずれも環状オレフィン系モノマー (A) に溶解して用いるの好ましいが、目的とする成形体の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶媒に懸濁又は溶解させて用いることができる。

【0045】

本発明の重合性組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。かかる添加剤の例としては、連鎖移動剤、架橋剤、改質剤、酸化防止剤、難燃剤、着色剤、光安定剤などが挙げられる。

【0046】

本発明の重合性組成物を塊状重合させて得られる成形体として、流動性の高い熱可塑性樹脂からなる成形体 (熱可塑性樹脂成形体) を得たい場合に、重合性組成物に連鎖移動剤

を配合するのが好ましい。

連鎖移動剤としては、炭素-炭素二重結合を有する化合物を用いることができる。その具体例としては、2-ビニルノルボルネンなどのビニルノルボルネン類；1-ヘキセン、2-ヘキセンなどの脂肪族オレフィン類；スチレン、ビニルスチレン、スチルベンなどの芳香族オレフィン類；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンなどのビニル脂環化合物；エチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのビニルエーテル類；メチルビニルケトンなどのビニルケトン類；酢酸アリル、アリルメタクリレートなどのカルボン酸化合物のエチレン性不飽和アルコールエステル類；ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン類などが挙げられる。連鎖移動剤の使用量は、環状オレフィン系モノマー（A）に対して、通常0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%、より好ましくは0.1～2重量%である。連鎖移動剤の使用量がこの範囲であるときに、流動性に優れた熱可塑性樹脂成形体を得ることができる。

【0047】

架橋剤は、本発明の架橋樹脂成形体を得る場合に、重合性組成物に配合する。

架橋剤の種類は、架橋を該熱可塑性樹脂のどの部位に行うかにより選定することができる。例えば、炭素-炭素二重結合又は飽和結合部分で架橋させる場合には、ラジカル発生剤を使用することができる。カルボキシル基や酸無水物基を架橋点にする場合にはエポキシ化合物を使用することができ、水酸基を架橋点にする場合には、イソシアネート基を含有する化合物を使用できる。その他、カチオンの架橋させたい場合には、ルイス酸を架橋剤として使用することもできる。これらの架橋剤の中でも、ラジカル発生剤、イソシアネート基含有化合物が好ましく、ラジカル発生剤とイソシアネート基含有化合物の使用がより好ましく、ラジカル発生剤の使用が特に好ましい。

【0048】

ラジカル発生剤としては、有機過酸化物及びジアゾ化合物が挙げられる。有機過酸化物としては、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシドなどのジアルキルペルオキシド類；t-ブチルヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類；ジプロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエートなどのペルオキシエステル類；t-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、ジ（イソプロピルペルオキシ）ジカルボナートなどのペルオキシカルボナート類；t-ブチルトリメチルシリルペルオキシドなどのアルキルシリルペルオキサシド；などが挙げられる。中でも、メタセシス重合反応に対する障害が少ない点で、ジアルキルペルオキシドが好ましい。

【0049】

ジアゾ化合物としては、例えば、4,4'-ビスアジドベンザル（4-メチル）シクロヘキサノン、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ビス（4'-アジドベンザル）シクロヘキサノン、2,6-ビス（4'-アジドベンザル）-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドジフェニルスルホン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、2,2'-ジアジドスチルベンなどが挙げられる。

【0050】

イソシアネート基含有化合物としては、パラフェニレンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの分子内に二以上のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

ルイス酸としては、四塩化珪素、塩酸、硫酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化第二スズ、四塩化チタンなどが挙げられる。

【0051】

上記架橋剤の配合量は、用いる架橋剤の種類に応じて適宜設定することができる。例えば、架橋剤としてラジカル発生剤を使用する場合には、架橋剤の使用量は、環状オレフィン系モノマー（A）100重量部に対して、通常0.1～10重量部、好ましくは0.5

～5重量部である。架橋剤の添加量が少なすぎると架橋が不十分になって高い架橋密度の架橋樹脂が得られなくなるおそれがある。逆に、添加量が多すぎると、架橋効果は飽和して期待するほどの物性の塊状重合体を得られなくなるおそれがある。

【0052】

また、本発明の重合性組成物には、架橋速度を向上させる目的で、上記架橋剤に加えて架橋助剤を添加することができる。架橋助剤としては、p-キノンジオキシムなどのジオキシム化合物；ラウリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのメタクリレート化合物；ジアリルフマレートなどのフマル酸化合物；ジアリルフタレートなどのフタル酸化合物；トリアリルシアヌレートなどのシアヌル酸化合物；マレイミドなどのイミド化合物；などが挙げられる。架橋助剤の使用量は特に制限されないが環状オレフィン系モノマー（A）100重量部に対して、通常、0～100重量部、好ましくは0～50重量部である。

【0053】

改質剤としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体、スチレンーイソブレンーすチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンーすチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、エチレンープロピレンージエンターポリマー、エチレンー酢酸ビニル共重合体、多硫系合成ゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマーなどのエラストマーなどが挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、リン系、アミン系などの各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤などが挙げられる。これらの酸化防止剤は単独で用いてもよいが、二種以上を組合せて用いることが好ましい。

【0054】

本発明の重合性組成物の調製は、環状オレフィン系モノマー（A）、充填材（B）、カルボキシル基又はジカルボン酸無水物基を有する、酸価が特定範囲にある重合体（C）、メタセシス重合触媒（D）、及び、必要に応じて配合される上記の任意添加剤を混合して行われる。混合するための装置は限定されない。

【0055】

本発明の重合性組成物を塊状重合することで、本発明の成形体を得られる。

本発明の重合性組成物を塊状重合して成形体を得る方式に限定はないが、例えば、支持体を用いて塊状重合する方法や、金型内で塊状重合する方法を採用すれば、重合と同時に成形体を得られる。具体的には、（a）該重合性組成物を支持体上に塗布し、次いで塊状重合する方法、（b）該重合性組成物を成型型の空間部に注入し、次いで塊状重合する方法、（c）該重合性組成物を繊維状強化材に含浸させ、次いで塊状重合する方法などが挙げられる。

本発明の重合性組成物は極めて低粘度であるので、（a）法における塗布は円滑に実施でき、（b）法における注入は複雑形状の空間部であっても迅速に泡かみを起こさずに行き渡らせることが可能であり、（c）法においては繊維状強化材に対して速やかに満遍なく含浸させることができる。

【0056】

（a）の方法によれば、フィルム状、シート状、板状等の成形体を得られる。該成形体の厚みに格別な制限はなく、用途に応じて任意に設定することができるが、生産性の観点から、通常15mm以下、好ましくは10mm以下、より好ましくは5mm以下である。

支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ナイロンなどの樹脂；鉄、ステンレス、銅、アルミニウム、ニッケル、クロム、金、銀などの金属材料；などが挙げられる。なかでも、金属箔又は樹脂フィルムの使用が好ましい。これら金属箔又は樹脂フィルムの厚みは、作業性などの観点から、通常1～150μm、好ましくは2～100μm、より好ましくは3～75μmである。

【0057】

支持体上に本発明の重合性組成物を塗布する方法としては、特に制限されず、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ダイコート法、スリットコート法などの公知の塗布方法が挙げられる。

【0058】

支持体上に塗布された重合性組成物を所定温度に加熱する方法としては、特に制約されず、加熱プレート上に支持体を載せて加熱する方法、プレス機を用いて加圧しながら加熱（熱プレス）する方法、熱したローラーを押圧する方法、加熱炉を用いる方法などが挙げられる。

【0059】

(b)の方法によって得られる成形体の形状は、特に制限されず、成型型により任意に設定できる。例えば、シート状、フィルム状、柱状、任意の立体形状などが挙げられる。

【0060】

成型型の形状、材質、大きさなどは特に制限されない。かかる成型型としては、従来公知の成型型、例えば、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成型型；2枚の板の間に双方又は一方に距離を置いてスペーサーを設けた成型型；などを用いることができ、

【0061】

成型型の空間部（キャビティー）に本発明の重合性組成物を注入する圧力（射出圧）は、通常0.01～10MPa、好ましくは0.02～5MPaである。注入圧力が低すぎると、充填が不十分になり、キャビティー内面に形成された転写面の転写が良好に行われないおそれがあり、注入圧力が高すぎると、使用可能な成型型は剛性が高いものになり経済的ではない。型締圧力は、通常0.01～10MPaの範囲内である。

重合性組成物が充填された成型型の加熱方法としては、成型型に配設された電熱、スチームなどの加熱手段を利用する方法、成型型を電気炉内で加熱する方法などが用いられる。

【0062】

(c)の方法によれば、繊維状強化材によって強化されたプリプレグなどの繊維強化成形体を得ることができる。繊維状強化材としては、無機系及び／又は有機系の繊維が使用でき、例えば、ガラス繊維、金属繊維、セラミック繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、アミド繊維などの公知のものが挙げられる。これらは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。繊維状強化材の形状としては、マット、クロス、不織布などが挙げられる。

【0063】

繊維状強化材に本発明の重合性組成物を含浸させるには、例えば、該重合性組成物の所定量を、繊維状強化材製のクロス、マット等の上に注ぎ、必要に応じてその上に保護フィルムを重ね、上方からローラーなどで押圧する（しごく）ことにより行うことができる。繊維状強化材に該重合性組成物を含浸させた後は、含浸物を所定温度に加熱して塊状重合させることにより塊状重合体が含浸した繊維強化成形体を得ることができる。加熱方法としては、例えば、含浸物を支持体上に設置して前記(a)法のように加熱する方法、予め型内に繊維状強化材をセットしておき、重合性組成物を含浸させ、次いで前記(b)法のように加熱する方法などが用いられる。

【0064】

上記(a)、(b)及び(c)のいずれの方法においても、重合性組成物を重合させるための加熱温度は、通常20～100℃、好ましくは20～80℃である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常10秒から20分、好ましくは5分以内である。

【0065】

重合性組成物を所定温度に加熱することにより塊状重合反応が開始する。塊状重合反応が開始すると、反応液の温度は発熱により急激に上昇し、短時間（例えば、10秒から5分程度）でピーク温度に到達し、ほぼ完全に重合が進行した熱可塑性重合体が得られる。

ほぼ完全に重合が進行した熱可塑性重合体は、重合反応率が通常80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。熱可塑性樹脂の重合反応率は、例えば、熱可塑性樹脂を溶媒に溶解して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析することで求めることができる。重合がほぼ完全に進行している熱可塑性樹脂は、残留モノマーが少なく、残留モノマーに由来する臭気はほとんどない。

【0066】

本発明の架橋樹脂成形体は、架橋剤が配合された重合性組成物を塊状重合し、架橋して得られるものである。また、架橋剤と共に連鎖移動剤を重合性組成物に配合した場合は、後架橋可能な熱可塑性樹脂成形体を得ることができ、この成形体は、更に加熱して架橋することにより架橋樹脂成形体となる。

本発明の重合性組成物に架橋剤が含まれている場合、塊状重合温度を高く設定して架橋反応が起きる温度まで加熱して、架橋樹脂成形体を得ることが可能であるが、架橋反応が進行しない温度で塊状重合のみを進行させて、熱可塑性樹脂からなる成形体を得た後、加熱して架橋を進行させて架橋樹脂成形体を得ることもできる。重合反応のみを完全に進行させ、架橋反応が進行しないようにするためには、塊状重合のピーク温度を、好ましくは200℃未満に制御する必要がある。こうして熱可塑性樹脂成形体を得ると、保存中に架橋反応が進行しないため、熱可塑性樹脂成形体の表面硬度が変化しにくく、保存安定性に優れる。

【0067】

また、架橋剤としてラジカル発生剤を使用する場合には、塊状重合時のピーク温度を前記ラジカル発生剤の1分間半減期温度以下とするのが好ましい。ここで、1分間半減期温度は、ラジカル発生剤の半量が1分間で分解する温度である。例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシドでは186℃、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシンでは194℃である。

【0068】

本発明の熱可塑性樹脂が架橋剤を含有する重合性組成物を塊状重合してなる熱可塑性樹脂成形体は、必要な時に加熱、熔融して架橋反応を進行させることで、より硬い、本発明の架橋樹脂成形体を得ることができる。熱可塑性樹脂成形体を加熱、熔融して架橋させるときの温度は、通常150~250℃、好ましくは180~220℃である。この温度は、前記塊状重合時のピーク温度より20℃以上高いことが好ましい。また、加熱、熔融して架橋させる時間は特に制約されないが、通常、数分から数時間である。

【0069】

本発明の熱可塑性樹脂成形体を加熱、熔融して架橋させる方法は特に制約されない。熱可塑性樹脂成形体がシート状又はフィルム状である場合は、必要に応じてそれを複数枚積層し、熱プレスにより加熱、熔融する方法が好ましい。熱プレスするときの圧力は、通常0.5~20MPa、好ましくは3~10MPaである。

【0070】

本発明の架橋樹脂複合材料の製造方法は、架橋剤を含有する本発明の重合性組成物を用いて得られた熱可塑性樹脂成形体や繊維強化成形体と、他の基体材料とを重ね合わせ、次いで熱可塑性樹脂成形体又は繊維強化成形体を加熱、熔融して架橋させる方法である。

【0071】

上記他の基体材料としては、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などの金属箔；プリント配線板製造用基板；導電性ポリマーフィルム等の樹脂フィルム；などが挙げられる。また、金属箔の表面はシラン系カップリング剤、チオール系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、各種接着剤などで処理されていてもよい。熱可塑性樹脂を前記(a)の方法で製造する場合は、支持体を上記他の材料としてそのまま用いてもよい。

【0072】

本発明の架橋樹脂複合材料の製造方法に用いる加熱方法に制限はないが、熱可塑性樹脂成形体と他の基体材料とを重ね合わせて熱プレスする方法が生産性の高さから好ましい。

熱プレス条件は、前記架橋させる場合と同様である。

【0073】

本発明の熱可塑性樹脂成形体は加熱、熔融されると流動性の高い状態になるので、金属箔のような他の基体材料と重ね合わせた後、熱プレスなどによって加熱、熔融することで架橋して、他の基体材料に強固に密着した架橋樹脂金属箔張積層板のような架橋樹脂複合材料を得ることができる。

得られる架橋樹脂金属箔張積層板の金属箔の引き剥がし強さは、金属箔として銅箔を用いた場合、JIS C6481に基づいて測定した値で、好ましくは0.8 kN/m以上、より好ましくは1.2 kN/m以上である。

【0074】

本発明の重合性組成物は粘度が低く、本発明の熱可塑性樹脂成形体は誘電特性（高誘電率、低誘電正接）、低線膨張率、機械的強度、耐熱性に優れる。また、上記の架橋樹脂複合体は本発明の熱可塑性樹脂と他の材料との間の接着強度が大きい。

【0075】

このような特徴を有する本発明に係る熱可塑性樹脂や架橋樹脂複合材料は、繊維強化成形体；樹脂付き銅箔；プリント配線板、絶縁シート、層間絶縁膜、オーバーコート、アンテナ基板などの電子部品材料として好適である。また、流動性に優れる本発明の重合性組成物は、複雑形状の成形型にも適用できるので、自動車、オートバイ、ボートなどの各種運搬機器の部材；浴槽；電機、電子、機械類などの筐体；などに好適に用いることができる。

【実施例】

【0076】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りのない限り重量基準である。実施例、比較例における試験、評価は下記によった。

(1) 粘度

重合性組成物の粘度を、E型粘度計（型式EHD、トキメック社製）とローターNo. 87を用いて25℃、回転数1rpmでの粘度（V）を測定し、以下の基準で評価した。

◎：V ≤ 2.5 Pa・s

○：2.5 Pa・s < V ≤ 5 Pa・s

△：5 Pa・s < V ≤ 10 Pa・s

×：V > 10 Pa・s

【0077】

(2) 比誘電率

平板状成形体を20mm×20mmに切断して得られた試験片を用いて、RFインピーダンス/マテリアル・アナライザ E4991A（アジレント・テクノロジー社製）にて1GHzの値を測定した。

(3) 誘電正接

誘電率測定と同様にして1GHzの値（T）を測定し、以下の基準で評価した。

◎：T ≤ 0.0005

○：0.0005 < T ≤ 0.001

△：0.001 < T ≤ 0.002

×：T > 0.002

【0078】

(4) 線膨張率

厚み2mmの平板状熱可塑性樹脂成形体を縦20mm×横20mmに切断して得られた試験片を用いて、熱機械分析装置（TMA、SEIKO社製、圧縮モード）にて30℃から130℃に昇温する間の線膨張率（α）を測定し、以下の基準にて評価した。

◎：α < 30 ppm/℃

○：30 ppm/℃ ≤ α < 35 ppm/℃

△: $35 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \leq \alpha < 40 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$

×: $\alpha \geq 40 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$

(5) 耐熱性

両面銅張り積層板を用いて、JIS試験法C 6481に準じて260℃でのはんだ耐熱性を評価し、以下の基準で評価した。

○: フクレなし

△: 僅かにフクレあり

×: フクレあり

【0079】

(6) 泡かみ性

熱可塑性樹脂成形体を引張り試験機にて破断した後、電子顕微鏡にて断面を観察して気泡の有無を確認し、以下の基準で判断した。

○: 気泡なし

△: 僅かに気泡がある

×: 気泡あり

(7) 密着性

上記耐熱性試験の後の両面銅張り積層板を用いて、JIS試験法C 5012に準じて銅箔の引き剥がし強さ(P)を測定し、密着性を以下の基準で判断した。

◎: $P \geq 1.0 \text{ kN/m}$

○: $0.7 \text{ kN/m} \leq P < 1.0 \text{ kN/m}$

△: $0.4 \text{ kN/m} \leq P < 0.7 \text{ kN/m}$

×: $P < 0.4 \text{ kN/m}$

(8) 水酸基価

反応容器に水酸基を有する脂環構造含有重合体2gをアセチル化試薬(無水酢酸25gをピリジン475mlに溶解)を投入し、100℃にて1時間アセチル化反応を行った後、純水1gを加えて100℃にて10分間残留無水酢酸の加水分解反応を行い、冷却した後フェノールフタレインを指示薬として0.5N水酸化カリウムで滴定したときの使用量(ml)をAとする。同様に、アセチル化試薬のみを滴定したときの使用量(ml)をBとして、以下の式から水酸基価を求めた。

水酸基価 (mg KOH/g) = $28.05 \times (A - B) \div 2$

【0080】

〔合成例1〕酸無水物基含有重合体の製造

窒素置換された反応容器に溶媒としてシクロペンタン100部、重合触媒として三塩化アルミニウム1.2部を投入し50℃に昇温した。ここに、1,3-ペンタジエン57部、シクロペンテン28部及びイソブテン15部からなる混合モノマー100部を60分かけて連続的に滴下した後、さらに10分間攪拌してからメタノール及びアンモニア水を添加して反応を終了させた。次に反応液をろ過して触媒残渣を除去し、溶媒を除去して脂環式構造を有する重合体を得た。

次に窒素置換された反応容器に、得られた重合体100部と無水マレイン酸3部を投入し、230℃に昇温して熔融させた状態で1時間攪拌し、酸価19 mg KOH/g 、数平均分子量1250(テトラヒドロフランを溶媒とするポリスチレン換算値)、ガラス転移温度55℃の無水マレイン酸変性した脂環構造含有重合体(酸無水物基含有重合体)を得た。

【0081】

〔合成例2〕水酸基含有重合体の製造

窒素置換された反応容器にジシクロペンタジエン70部、アリルアルコール30部を投入し、260℃に昇温して4時間熱重合反応を行った後、容器内部を280℃の真空状態としてジシクロペンタジエンやトリシクロペンタジエンなどのオリゴマーを除去して、水酸基価205 mg KOH/g 、数平均分子量380(テトラヒドロフランを溶媒とするポリスチレン換算値)、ガラス転移温度48℃の水酸基を有する脂環構造含有重合体(水酸

基含有重合体)を得た。

【0082】

〔実施例1〕

ベンジリデン(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド0.17部及びトリフェニルホスフィン0.26部をトルエン3.67部に溶解させて、ルテニウム濃度0.05モル/リットルの触媒溶液を調整した。

【0083】

次に4-テトラシクロドデセン70部と2-ノルボルネン30部からなる混合モノマーに対し、連鎖移動剤としてアリルメタクリレート1.2部、架橋剤としてジ-*t*-ブチルペルオキシド(1分間半減期温度186℃)0.93部、充填材としてチタン酸バリウム(NPO-S、富士チタン社製、平均粒径1 μ m)500部、合成例1で得た酸無水物基含有重合体2.5部、チタネート系カップリング剤(KR-TTS、味の素社製)2.5部、フェノール系酸化防止剤(商品名イルガノックス1330、チバスペシャリティケミカルズ社製)2部及びジフェニルジメトキシシラン1部を添加し、遊星式攪拌機にて5分間混合した。次に、この混合液を10℃まで冷却した後、上記で調整した触媒のトルエン溶液0.4部を添加し、遊星式攪拌機にて更に10秒間攪拌して得られた重合性組成物の一部を粘度測定用に採取し、残部を140℃に加熱された200mm×200mm×2.2mmの空間容積を有するステンレス製の金型内に速やかに注入した。注入時間は約3秒であった。これらの一連の操作は窒素雰囲気下で行い、金型内での反応を3分間行った。

【0084】

このようにして得られた平板状の成形体の一部をトルエンに1日浸漬したところ、充填剤であるチタン酸バリウムを残して全てが溶解した。

次に、こうして得られた平板状の熱可塑性樹脂成形体を95mm×95mm、厚み2.2mmに切り出し、内側寸法100mm×100mm、厚み2mmの口の字型の型枠に入れ、プレス圧4.1MPaで200℃、15分間熱プレスした。その後、プレス圧をかけたまま冷却し、100℃以下になってからサンプルを取り出し、平板状の架橋樹脂成形体を得た。この平板状の架橋樹脂成形体の一部をトルエンに1日浸漬したところ、全く溶解しなかったことから、平板状の架橋樹脂成形体中の樹脂成分が架橋樹脂であることが確認された。得られた架橋樹脂成形体の誘電率、誘電正接、線膨張率、泡かみ性を試験、評価した結果を表1に記す。

【0085】

次に、縦300mm×横300mmに切断した厚み0.08mmのガラス繊維強化PTFE樹脂フィルム(商品番号5310、サンゴバン・ノートン社製)の上に、縦200mm×横200mmに切断した厚み0.092mmのガラスクロス(品名2116/350/AS891AW、旭シュエーベル社製)3枚を敷き、上記と同様にして得た重合性組成物約15部をガラスクロス上に注ぎ、上からもう1枚の上記のガラス繊維強化PTFE樹脂フィルムで覆い、ローラーでしごいて含浸させた。このときの含浸性は良好であった。

こうして重合性組成物を含浸した後、145℃に加熱したアルミニウム板に1分間貼り付けた。その後、ガラス繊維強化PTFE樹脂フィルムを2枚とも剥がして繊維強化成形体であるプリプレグを得た。

得られたプリプレグの一部をトルエンに1日浸漬したところ、充填剤であるチタン酸バリウムとガラスクロスを残して全てが溶解したことから、プリプレグ中の樹脂成分が熱可塑性樹脂であることが確認された。また、同様にしてプリプレグの一部をトルエンに浸漬して、プリプレグ中の熱可塑性樹脂を溶解させ、溶解液をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分析したところ、ポリマー分と残留モノマー分の比率から重合反応率は97%であった。

【0086】

一方、蒸留水60gに酢酸を2滴加え、さらにビニルトリ(2-メトキシエトキシ)シラン(商品名:A-172、日本ユニカー社製)を0.18g加えて、10分間攪拌し

て加水分解して溶解させた。こうして得たシランカップリング剤溶液を脱脂綿に含ませ、厚み 0.018 mm の電解銅箔（粗面 GTS 処理品、古河サーキットフォイル社製）の粗面に塗布し、窒素雰囲気下で 130℃ にて 1 時間乾燥した。

【0087】

上記プリプレグ（縦 87 mm × 横 87 mm に切断したもの）を 3 枚を、内側寸法 90 mm × 90 mm、高さ 1 mm の口の字型の型枠に入れ、両面から、上記シランカップリング剤処理銅箔（115 mm × 115 mm に切断したもの）で、プリプレグ側が粗面になるように挟み、プレス圧 4.1 MPa で 200℃、15 分間熱プレスした。その後、プレス圧をかけたまま冷却し、100℃ 以下になってからサンプルを取り出し、架橋樹脂複合材料である両面銅張積層板を得た。

この両面銅張積層板について耐熱性及び密着性を試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0088】

〔実施例 2〕

チタン酸バリウムの代わりにチタン酸カルシウム（CT-GA、共立マテリアル社製、平均粒径 1 μm）を用いること以外は実施例 1 と同様にして重合性組成物を調製し、平板状の架橋樹脂成形体及び両面銅張り積層板を作製した。重合性組成物のガラスクロスへの含浸性は良好であった。実施例 1 と同様に試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0089】

〔実施例 3〕

チタネート系カップリング剤を用いず、また、合成例 1 で得た酸無水物基含有重合体の量を 5 部に代えること以外は実施例 1 と同様にして重合性組成物を調製し、平板状の架橋樹脂成形体及び両面銅張り積層板を作製した。重合性組成物のガラスクロスへの含浸性は良好であった。実施例 1 と同様に試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0090】

〔実施例 4〕

チタネート系カップリング剤を用いず、チタン酸バリウムの量を 300 部に変え、合成例 1 で得た酸無水物基含有重合体 2.5 部を 3 部とすること以外は実施例 1 と同様にして重合性組成物を調製し、平板状の架橋樹脂成形体及び両面銅張り積層板を作製した。重合性組成物のガラスクロスへの含浸性は良好であった。実施例 1 と同様に試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0091】

〔実施例 5〕

チタネート系カップリング剤を用いず、チタン酸バリウム 500 部をシリカ（SO-E 2、アドマテックス社製、平均粒径 0.6 μm）300 部に変え、合成例 1 で得た酸無水物基含有重合体 2.5 部を 3 部とすること以外は実施例 1 と同様にして重合性組成物を調製し、平板状の架橋樹脂成形体及び両面銅張り積層板を作製した。重合性組成物のガラスクロスへの含浸性は良好であった。実施例 1 と同様に試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0092】

〔実施例 6〕

チタネート系カップリング剤を用いず、チタン酸バリウムの量を 300 部に変え、合成例 1 で得た酸無水物基含有重合体 2.5 部をスチレン-無水マレイン酸共重合体（酸価 55 mg KOH/g、芳香環含有繰り返し単位の割合 85 モル%、数平均分子量 11000、サートマー社製）3 部に代えること以外は実施例 1 と同様にして重合性組成物を調製し、平板状の架橋樹脂成形体及び両面銅張り積層板を作製した。重合性組成物のガラスクロスへの含浸性は良好であった。実施例 1 と同様に試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0093】

〔比較例 1〕

合成例 1 で得た酸無水物基含有重合体を用いず、チタネート系カップリング剤の量を 5 部とする以外は実施例 1 と同様にして重合性組成物を調製し、平板状の架橋樹脂成形体及び両面銅張り積層板の作製を試みた。しかし、本重合性組成物は粘度が高すぎるため、平

板状成形体が得られず、また、ガラスクロスへの含浸もできなかった。

【0094】

[比較例 2]

合成例 1 で得た酸無水物基含有重合体を用いず、チタン酸バリウム 500 部を 300 部に変え、チタネート系カップリング剤の量を 3 部に変える以外は、実施例 1 と同様にして重合性組成物を調製し、平板状の架橋樹脂成形体及び両面銅張り積層板を作製した。重合性組成物のガラスクロスへの含浸性は良好であった。実施例 1 と同様に試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0095】

[比較例 3]

合成例 1 で得た酸無水物基含有重合体 2. 5 部を、合成例 2 で得た水酸基含有重合体 3 部に変え、チタン酸バリウム及びチタネート系カップリング剤を用いなかった以外は実施例 1 と同様にして重合性組成物を調製し、平板状の架橋樹脂成形体及び両面銅張り積層板を作製した。重合性組成物のガラスクロスへの含浸性は緩慢であった。実施例 1 と同様に試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0096】

[比較例 4]

合成例 1 で得た酸無水物基含有重合体 2. 5 部を用いず、チタン酸バリウムの量を 300 部とし、チタネート系カップリング剤 2. 5 部をステアリン酸 3 部に変えた以外は実施例 1 と同様にして重合性組成物を調製し、平板状の架橋樹脂成形体及び両面銅張り積層板を作製した。重合性組成物のガラスクロスへの含浸性は良好であった。実施例 1 と同様に試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0097】

[比較例 5]

チタン酸バリウム 500 部をシリカ (SO-E 2、アドマテックス社製) 300 部に代え、合成例 1 で得た酸無水物基含有重合体を用いず、チタネート系カップリング剤の量を 3 部とした以外は実施例 1 と同様にして重合性組成物を調製し、平板状の架橋樹脂成形体及び両面銅張り積層板を作製した。重合性組成物のガラスクロスへの含浸性は緩慢であった。実施例 1 と同様に試験、評価した結果を表 1 に記す。

【0098】

【表1】

(表1)

	配合成分 *1 (部数)			試験・評価				
	(B)成分	(C)成分	任意添加剤	粘度 (Pa·s)	比誘電率	誘電正接	線膨張率	泡かみ
実施例 1	チタン酸バリウム (500)	酸無水物基含有重合体 (2.5)	チタネート系カップリング剤 (2.5)	2.22	15	◎	◎	○
実施例 2	チタン酸カルシウム (500)	酸無水物基含有重合体 (2.5)	チタネート系カップリング剤 (2.5)	2.67	27	◎	◎	○
実施例 3	チタン酸バリウム (500)	酸無水物基含有重合体 (5)	—	4.4	15	◎	◎	○
実施例 4	チタン酸バリウム (300)	酸無水物基含有重合体 (3)	—	0.57	10	◎	○	○
実施例 5	シリカ (300)	酸無水物基含有重合体 (3)	—	0.72	3	◎	◎	○
実施例 6	チタン酸バリウム (300)	スチレン-無水マレイン酸 共重合体 (3)	—	0.85	10	○	○	○
比較例 1	チタン酸バリウム (500)	—	チタネート系カップリング剤 (5)	13.3	—	—	—	—
比較例 2	チタン酸バリウム (300)	—	チタネート系カップリング剤 (3)	3.1	9	△	×	○
比較例 3	チタン酸バリウム (300)	水酸基含有重合体 (3)	—	6.65	9	△	×	×
比較例 4	チタン酸バリウム (300)	—	ステアリン酸 (3)	1.2	10	×	×	○
比較例 5	シリカ (300)	—	チタネート系カップリング剤 (3)	5.53	3	×	×	△

【0099】

注

* 1: 配合成分として、環状オレフィン系モノマー (A)、メタセシス重合触媒 (D) 及び表記した成分以外の任意添加剤は、すべての実施例及び比較例で共通に使用しているので表への記載を割愛した。

【0100】

表1が示すように、実施例1～6に記載の本発明の重合性組成物は低粘度であり、これらを用いて得られた成形体は泡かみがなく、高誘電率で低誘電正接の誘電特性を有し、高温に対して低線膨張率と耐熱性の良さとで安定性に富み、銅箔との密着性に優れている。マレイン酸無水物基を有し酸価が 19 mg KOH/g で、数平均分子量が1,250の脂環構造を有する重合体（酸無水物基含有重合体A）を配合した場合には、500部という極めて多量の充填材の充填が可能であり、成形体の全ての試験、評価項目で高度にバランスして優れることが判る（実施例1～3）。さらに、酸無水物基含有重合体とチタネート系カップリング剤とを併用することにより、重合性組成物の粘度がさらに低下し、且つ全ての特性を高度にバランスできることが判る（実施例1及び2と実施例3との対比）。

一方、（C）成分の重合体を用いない場合は、チタン酸バリウムを500部配合すると粘度が高すぎて目的の成形体は得られず（比較例1）、チタン酸バリウムを300部に下げても、あるいはこれをシリカ300部に変えても、成形体は誘電正接及び線膨張率が大きくなり、耐熱性及び密着性の劣るものとなった（比較例2及び5）。カルボン酸又はジカルボン酸無水物基のない重合体（水酸基含有重合体）を用いても、重合性組成物は粘度が高く、得られる成形体は泡かみがあり、線膨張率が大きく、耐熱性及び密着性に劣るものだった（比較例3）。また、（C）成分の代わりにステアリン酸を用いると、誘電正接及び線膨張率が大きく、耐熱性及び密着性の劣る成形体を得られた（比較例4）。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低誘電率、低誘電正接、低線膨張率、高耐熱性及び密着性に優れ、泡かみのない成形体を与えることのできる、環状オレフィン系モノマーに充填材を多量に配合した、低粘度で流動性に優れた重合性組成物を提供する。

【解決手段】 環状オレフィン系モノマー (A)、充填材 (B)、カルボキシル基又はジカルボン酸無水物基を有し、酸価が0.1から100mg KOH/gである重合体 (C)、及び、メタセシス重合触媒 (D) を含有する重合性組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 8 6 2 7 1
受付番号	5 0 3 0 1 2 9 2 6 8 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 8 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 1 5 年 8 月 4 日

特願 2 0 0 3 - 2 8 6 2 7 1

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社